

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-185650

(43)Date of publication of application : 25.07.1989

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
G03G 9/08
G03G 9/08
G03G 9/08
G03G 9/08

(21)Application number : 63-010124

(71)Applicant : MINOLTA CAMERA CO LTD

(22)Date of filing : 20.01.1988

(72)Inventor : YASUNO MASAHIRO
MACHIDA JUNJI
SANO OICHI

(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a stable toner having excellent flowability and electrostatic chargeability by laminating a shell layer consisting of a charge control agent and synthetic resin on the surface of core particles consisting of a coloring agent and thermoplastic resin and specifying the compsn. of the core particles and the shape of toner particles.

CONSTITUTION: The fine particles of the charge control agent and synthetic resin are stuck by the effect of static electricity on the outside surface of the core particles consisting of the coloring agent and the thermoplastic resin and are softened by the local temp. rise by impact force, by which the shell layer is formed on said surface. The core particles consist of the thermoplastic resin having 3,000W20,000 number average mol.wt. (Mn) and 10W70mol.wt. distribution (Mw/Mn). Said particles are so formed that the fluctuation coefft. of the grain size of the toner itself is <15% and the value of the shape coefft. SF1 is ≤150. The toner which exhibits the sufficient flowability in spite of reducing the grain size thereof, has the narrow distribution of the electrostatic charge quantity and has the stable developability without having fogging and toner splashing is thereby obt'd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-185650

⑪ Int. Cl.⁴

G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)7月25日

3 1 1

7265-2H

3 2 1

7265-2H

3 4 4

7265-2H

3 8 1

7265-2H 審査請求 未請求 請求項の数 4 (全16頁)

⑭ 発明の名称 静電潜像現像用トナーおよびその製造方法

⑮ 特 願 昭63-10124

⑯ 出 願 昭63(1988)1月20日

⑰ 発 明 者 安 野 政 裕 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ
ノルタカメラ株式会社内

⑱ 発 明 者 町 田 純 二 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ
ノルタカメラ株式会社内

⑲ 発 明 者 佐 野 央 一 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ
ノルタカメラ株式会社内

⑳ 出 願 人 ミノルタカメラ株式会 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル
社

㉑ 代 理 人 弁理士 八 田 幹 雄 外1名

明細書

1. 発明の名称

静電潜像現像用トナーおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも着色剤および熱可塑性樹脂からなる芯粒子、並びに少なくとも荷電制御剤および合成樹脂からなり前記芯粒子の外表面を被覆成膜化した外殻層から構成される静電現像用トナーにおいて、前記芯粒子が数平均分子量(M_n)3000~20000、分子量分布(M_w/M_n)10~70の熱可塑性樹脂からなり、かつ静電潜像現像用トナー自体の粒径の変動係数が15%未満であり、形状係数SF1が150以下であることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

(2) 前記荷電制御剤が前記外殻層上に熔融固着されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の静電潜像現像用トナー。

(3) 前記芯粒子の粒径の変動係数が10%未満、形状係数SF1が120以下であり、前記外殻層を形成する合成樹脂が変動係数20%未満の微粒

子であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の静電潜像現像用トナー。

(4) 少なくとも着色剤および数平均分子量(M_n)3000~20000、分子量分布(M_w/M_n)10~70の熱可塑性樹脂からなる芯粒子表面に合成樹脂からなる微粒子を静電的に付着させる工程と、付着した微粒子の表面を機械的剪断力によって熔融し成膜化した外殻層を形成する工程と、この外殻層に荷電制御剤を熔融固着する工程とからなることを特徴とする静電潜像現像用トナーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は静電潜像現像用トナーに関するものである。詳しく述べると本発明は、電子写真、静電記録、および静電印刷における静電潜像を現像するための静電潜像現像用トナーに関するものである。

(従来の技術)

電子写真、静電記録、および静電印刷における

静電潜像の現像は、感光体上に形成された静電潜像に対し、摩擦帯電されたトナーを静電的に吸着させ可視化することにより行なわれている。

このような静電潜像の現像において用いられるトナーを帯電させる方法としては、二成分現像方式では、一般にキャリアと呼ばれる物質と混合・攪拌して荷電を付与することが知られている。また一成分現像方式でも、現像スリーブやトナー規制ブレードなどとの接触により荷電を付与することが知られている。いずれの方法によっても、トナーに均一な荷電が与えられていなければ、現像および転写の際に問題が生じる。

従来、乾式トナーは、一般にカーボンブラック等の顔料を熱可塑性樹脂中に溶解混合して一様な分散体にした後、適当な微粉碎装置によりトナーとして必要な粒径の粉末に粉碎する方法により製造されてきた。このようないわゆる粉碎法により製造されるトナーには種々のすぐれた性能を持たせることができるが、同時にまた種々の欠点があらわれる、すなわち、混合溶解、粉碎という工程

を必要とするために、適当な温度で流動化し、顔料等が均一に混合し得る状態になること、その混合系の粉碎に用いられる装置により所望の粒子系にかなりのスピードで処理できることが要求される。しかしながら、粉碎しやすい材料を用いると電子写真複写装置中などにおいてさらに粉碎されやすく、装置の汚れ、画像のカブリの発生といった欠点につながる。また単に溶解しやすい材料を用いるとトナーのケーキ化、光導電層表面の汚れ(トナーフィルミング)につながる虞れがある。

また、樹脂中に埋没していた顔料が粉碎時に表面に表れることにより、摩擦帯電特性の部分的不均一を生じることがあり、さらには顔料の種類によっては耐湿性等にも問題が生じてくることが考えられる。

さらに大きな欠点として考えられるのは、粉碎法によって製造されたトナーの形状は不定形であり、このことはトナー粒子間の凝集を生じやすく、トナー貯蔵時の安定性、トナー供給時のディスペンサ特性、さらには現像された画像の鮮鋭度への

影響、繰返し使用の場合のクリーニング特性にも望ましくない要因として働くことが考えられ、現実の得られる画質、特に解像力、鮮鋭度、カブリ等に大きな影響を与え問題となっている。加えて粉碎法によって製造されたトナーにおいては分級の程度にもよるが一般に粒径分布が広く、このため各トナー粒子における帯電量が異なり帯電量分布が広がるために、トナーの飛散、画像のカブリ等が発生し、特に耐刷時において問題とされている。

また近年、静電潜像現像用トナーに対しては、ライン再現性などの点における高精細化、キメ、網点再現性、階調性、解像力などの点における高画質化が要求されるようになり、この目的を達成するためにトナー粒子の小粒径化が望まれるが、このようなトナー粒子の小粒径化は、一方で、トナーとしてあるいは二成分現像方式においてはキャリアとの混合物としての流動性等の粉体物性を悪化させるものである。このため上記のごとき粉碎法により得られる不定形でかつ粒径分布の広い

トナーにおいて小粒径化を図ると、極端に流動性が低下し、たとえ流動性を得るために後処理剤を多量に添加しても帯電不良、飛散性の増大などの副作用を引起してしまう。

一方、これらの粉碎法で製造されたトナーに対して、例えば特公昭36-10231号、特公昭43-10799号および特公昭51-14895号などに見られるように、重合性単量体、重合開始剤および着色剤を成分とする重合組成物を非溶媒系分散媒中に懸濁して重合する、いわゆる懸濁重合法によるトナーも知られている。このような懸濁重合法によって得られるトナーは粒子が球形であって一般には流動性が優れているとされるが、これらのトナーは粒径の分布が広く、このため小粒径化を図るとその流動性は未だ十分なものであるとはいえないものであった。さらにこのようなトナーは製造時に分級工程を必要とし、また帯電性の制御の面においても問題の残るものであった。すなわち、懸濁重合法においては重合反応に影響のある荷電制御剤は使用できず、また使用

し得る場合でも量的に制限されるために満足すべき荷電制御性を得られず、また粒径分布が広いことによる帯電量分布の問題などが生じるものである。

さらにまた、静電潜像現像用トナーとしては、前記したようなトナーの高精細、高面質化あるいは多機能化するトナーの機能、用途に対応するため、機能分離ないしは表面性状の改良を目的として複合構造化されたトナーも各種提唱されている。

例えば、特開昭61-275767号にはコア粒子の表面に磁性体および／または着色剤からなる層、さらにフッ素含有モノマー、アミノ基含有モノマー、ニトロ基含有モノマーのうちから選ばれる少なくとも1種のモノマーを含有するモノマーの重合体からなるカプセル層を湿式で積層してなるトナーが、また特公昭59-38583号には、核体粒子の表面に乳化重合によって形成された微小粒子からなる被覆層を湿式で設けてなるトナーが、さらに特開昭62-226162号には着色熱可塑性樹脂表面に湿式で微小樹脂粒子を付

着させた後、加熱処理を施したトナーが示されている。これらのトナーにおいては、いずれもトナーの電気的特性が主としてその表面部に依存することに着目し、着色剤、磁性体などを含有する芯粒子の表面に樹脂微粒子を付着させ、該樹脂層の物性あるいは表面形状によって安定した帯電性を図ろうとするものである。しかしながら、これらの公報において、芯粒子あるいはトナー自体の形状に関しては、厳密に規定されるものではなく、前記したような一般的な懸濁重合により得られた球形粒子を芯粒子とすることもあるいはまた粉砕法による不定形の球形粒子を使用することも可能であるため、これらのトナーにおいても上記と同様の、殊に小粒径化した際における流動性、帯電量分布の問題が生じるものであった。またこれらのトナーにおいて核体粒子表面を湿式で覆う微小樹脂粒子は、特開昭62-226162号に示される電子顕微鏡写真からも明らかなように、その粒子形状を保持したまま核体粒子に固着されているものであり、従って該微小樹脂粒子から形成さ

れる被覆層は完全に核体粒子の表面を覆うものではない(すなわち、緻密質のものではない。)。このため、仮にこのような構成のトナーにおいて荷電制御剤を微小樹脂粒子に添加したとしても、核体粒子中における着色剤、磁性粉などの影響により安定した荷電性が得られない虞れが大きく、殊にトナーが苛酷な温度条件下で保存ないしは使用された場合においては、微小樹脂粒子同志の間隙から核体粒子を構成する成分がトナー表面に浸出し、さらに大きな影響を及ぼすこととなる。なお、このように核体粒子成分がトナー表面に浸出すると、トナー同志の凝集をも同時にもたらすという問題も生じるものであった。なお、特開昭61-275767号には、トナー粒子の粒径分布が平均粒径を基準としてこれの±20%の範囲内に存在する粒子が全体の70重量%以上であるという規定が示されているものの、この範囲外の粒径分布のものとの特性の比較は何ら開示されておらず、かつこのような比較的ゆるい規定においては、トナー粒子の小粒径化に伴う流動性、帯電

量分布、さらに耐刷時における画質劣化の問題を解消するには至らないものであった。さらに加えて、特開昭61-275767号に示されるような極性基含有ポリマーによる帯電性の付与あるいは特公昭59-38583号および特開昭62-226162号に示されるようなトナー表面の微小粒子存在による摩擦係数の増大および表面積増大による帯電性の付与はいずれも十分な帯電性を与えるのではなく、またこれらによる帯電の立上がりは遅いものであるために攪拌時間の差異による帯電量のバラツキを生じる原因となるものであった。

(発明が解決しようとする課題)

従って、本発明は上記したような問題点を解消してなる新規な静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。本発明はさらに小粒径化しても、十分な流動性を有するとともに、帯電量分布の狭い静電潜像現像用トナーを提供することを目的とする。本発明はさらに帯電量の立上がりが速くかつ安定して十分な帯電量を保持し得る静電

潜像現像用トナーを提供することを目的とする。本発明はさらに、ライン再現性などの点における高精細化、キメ、網点再現性、階調性、解像力などの点における高画質化に十分に対応する帯電性、現像性、転写性、クリーニング性、流動性などの粉体特性を有する静電潜像現像用トナーを提供することを目的とするものである。本発明はさらに、トナーの帯電の正および負の両極性、カラー化、さらには低速から高速領域までの幅広い使用方などの静電潜像現像用トナーの多様化に容易に対処することのできる静電潜像現像用トナーを提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

上記諸目的は、少なくとも着色剤および熱可塑性樹脂からなる芯粒子、並びに少なくとも荷電制御剤および合成樹脂からなり前記芯粒子の外表面を被覆成膜化した外殻層から構成される静電現像用トナーにおいて、前記芯粒子が数平均分子量(Mn)3000~20000、分子量分布(Mw/Mn)10~70の熱可塑性樹脂からなり、

択し、その粒子径を測定する。この測定結果に基づき標準偏差(σ)および平均粒径を求める。なお、本発明で使用する標準偏差(σ)は、 n 個の粒子径の測定を行なったときの、各測定値の平均値からの差の2乗を($n-1$)で割った値の平方根で表される。すなわち、次式で示される。

$$\sigma = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right]}$$

ただし、 x_1, x_2, \dots, x_n は試料粒子の粒子径の測定値、 \bar{x} は n 個の各測定値の平均値である。このようにして得られた標準偏差(σ)を平均粒子径(\bar{x})で割り、100を掛けた値を変動係数とした。

$$\text{変動係数} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \right]}}{\bar{x}} \times 100$$

かつ静電潜像現像用トナー自体の粒径の変動係数が15%未満であり、形状係数SF1が150以下であることを特徴とする静電潜像現像用トナーにより達成される。

上記諸目的はまた、少なくとも着色剤および数平均分子量(Mn)3000~20000、分子量分布(Mw/Mn)10~70の熱可塑性樹脂からなる芯粒子表面に合成樹脂からなる微粒子を静電的に付着させる工程と、付着した微粒子の表面を機械的剪断力によって溶融し成膜化した外殻層を形成する工程と、この外殻層に荷電制御剤を溶融固着する工程とからなることを特徴とする静電潜像現像用トナーの製造方法により達成される。

なお本明細書において用いられる粒径の変動係数とは、粒径のバラツキの尺度(%)を表わすものであって、粒径における標準偏差(σ)を平均粒径で割ったものであり、以下のようにして求められるものである。すなわち、まず走査型電子顕微鏡にて写真を撮影し、無作為に100粒子を選

また本明細書において用いられる形状係数SF1とは、粒子の長径/短径の差(歪み性)を示すパラメータとして使用され、一般に粉体粒子の球形度を示すものであって、以下に示されるような式により定義される。なお本明細書に示される各値はイメージアナライザー(日本レギュレータ社製、ルーゼックス5000)によって測定されたものである。

$$SF1 = \frac{(\text{最大長})^2}{\text{面積}} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

(式中、面積とは粉体の投影面積の平均値を示し、最大長とは粉体の投影像における最大長の平均値を示す。)

従って、トナー粒子の形状が真球に近いほどこの形状係数SF1の値が100に近い値となるものである。

本発明者らは、前述したようなトナー粒子の形状ならびに粒径分布によるトナー粒子の流動性および帯電量への影響を鑑み、鋭意研究を重ねた結果、上記したようなある特定の非常に粒径分布の

狭い樹脂粒子を芯材として用い、この芯材粒子の粒径分布および形状をほとんど変化させることなくこの樹脂粒子を芯材として所望の積層構造を形成し、最終的に得られる静電潜像現像用トナーを上記したように極めて球形度の高いかつ粒径分布の狭いものとした場合、トナー粒子の小粒径化を図っても、高い流動性と安定したかつ均一な帯電特性を付与することができ、カブリ、トナーの飛散などの問題を生じることなく安定した現像性を示すトナーとなることを見出し本発明に達したものである。

以下、本発明を実施態様に基づきより詳細に説明する。

本発明の静電潜像現像用トナーは、熱可塑性樹脂を主成分としてなる樹脂粒子を芯材として積層構造を有するものである。

しかしてこの芯材として用いられる樹脂粒子は、その粒径の変動係数が10%未満、さらに望ましくは8%未満であるものが用いられる。また積層構造を形成して最終的なトナー粒子として高い球

形度を得るために、芯材として用いられる樹脂粒子も当然に球形であるもの、すなわち形状係数SF1が120以下、好ましくは115以下のものが用いられる。このような球形でかつ粒径分布の狭い樹脂粒子を得る方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、シード重合として知られる方法を用いて造粒することが好ましく例示され得る。すなわち、特公昭57-24369号公報などに示されるように、重合性モノマーの一部と重合開始剤を水系媒体あるいは乳化剤を添加してなる水系媒体中に添加して攪拌乳化し、その後重合性モノマー残部を徐々に滴下して微小な粒子を得、この粒子を種として、重合性モノマー液滴中で重合を行なうものである。なお、重合性モノマー中に着色剤を溶解ないしは分散させて着色剤を含有する樹脂粒子を造粒することも可能であるが、より均一な樹脂粒子を安定して得るためには着色剤は添加しないことが望まれる。

また、このような樹脂粒子を構成する熱可塑性樹脂としては、以下に示すような各種ビニル系モノ

マーによる単独重合体または共重合体が好ましく例示される。すなわちビニル系モノマーとしては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクタルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン等のスチレンおよびその誘導体が挙げられ、その中でもスチレンが最も好ましい。他のビニル系モノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、などのエチレン不飽和モノオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、弗化ビニルなどのハロゲン化ビニル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸メチル、アク

リル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 α -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドなどのような(メタ)アクリル酸誘導体、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンなどのビニ

ルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物、ビニルナフタリン類を挙げることができる。

なお、上記のごとき重合性モノマーを重合して所望の樹脂粒子を得る場合に用いられる重合開始剤としては任意の重合開始剤、特に油溶性重合開始剤が通常の温度範囲で用いられる。重合開始剤の具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、デカノニルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、ト-ブチルパーオキシイソブチレート、シクロヘキサノンパーオキシド、メチ

ルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ト-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-ト-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドなどの過酸化化合物などが挙げられる。これらの重合開始剤の使用量はモノマー100重量部に対して0.01~10重量部、より好ましくは0.5~5重量部である。すなわち、0.01重量部より少ないと重合速度が遅く、一方、10重量部より多いと重合のコントロールが困難となるためである。

また芯材となる樹脂粒子を構成する可塑性樹脂としては、ガラス転移温度(T_g)が70℃以下、好ましくは30~60℃、数平均分子量(M_n)が3000~20000、好ましくは4000~12000、分子量分布(M_w/M_n)が10~70、好ましくは15~40であることがトナーのより高い定着性を得るために望まれる特性である。

本発明の静電潜像現像用トナーにおいては、このような球状で粒径分布の狭い樹脂粒子の表面に

は、通常、着色剤層が形成されている。

なお、樹脂粒子の表面に着色剤を含む着色剤層を形成する方法としては、特に限定されるものではなく、芯材となる樹脂粒子表面に、着色剤のみを湿式あるいは乾式的にファンデルワールス力および静電気力の作用により付着させたのち、熱あるいは機械的衝撃力などにより母体粒子に付着固定化させることも、あるいはまた着色剤を熱可塑性樹脂微粒子とともに付着固定化させるないしは着色剤を含有する熱可塑性樹脂微粒子を付着固定化させることも可能である。

本発明の静電潜像現像用トナーにおける芯材となる樹脂粒子に付着させる着色剤としては、以下に示すような、有機ないし無機の各種、各色の顔料、染料が使用可能である。

すなわち、黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アニリン・ブラック、活性炭などがある。

黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルファストイエロ

ー、ニッケルチタンエロー、ネーブルスエロー、ナフトールエローS、バンザイエローG、バンザイエロー10G、ベンジジンエローG、ベンジジンエローGR、キノリンエローレーキ、パーマネントエローNCG、タートラジンレーキなどがある。

橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGKなどがある。

赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラゾロンレッド、ウオッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bなどがある。

紫色顔料としては、マンガネン、ファストバイ

オレットB、メチルバイオレットレーキなどがある。

青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBCなどがある。

緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マイカライトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGなどがある。

白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などがある。

体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホワイトカーボン、タルク、アルミナホワイトなどがある。

また塩基性、酸性、分散、直接染料などの各種染料としては、ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリ

ンブルーなどがある。

これらの着色剤は、単独であるいは複数組合せて用いることができるが、トナー粒子中に含まれる樹脂100重量部に対して、1~20重量部、より好ましくは2~10重量部使用することが望ましい。すなわち、20重量部より多いとトナーの定着性が低下し、一方、1重量部より少ないと所望の画像濃度が得られない虞れがあるためである。

さらに本発明の静電潜像現像用トナーにおいては、上記したような樹脂粒子よりなる芯材の表面に形成された着色剤層は、通常、荷電制御剤を含有する合成樹脂被覆層に覆われている。すなわち、このような構成を取れば、内部に存在する着色剤層ないしは芯材の構成にほとんど影響されることなく、外殻層である合成樹脂被覆層の構成によって、帯電極性、帯電性、現像性等を決定することができ、芯粒子に含まれる着色剤等が変化しても安定したかつ各トナー粒子間において均一な荷電性を付与することができる。また、荷電制御剤は、

トナー粒子の最外表面部である外殻層に局在させることにより、有効な荷電制御を行なえ、例えば、高画質化に伴ないより小粒径のものとしても十分な帯電性を付与することができるものである。さらに芯材としての樹脂粒子は、合成樹脂被覆層によって覆われているために、例えば、上記したように芯材を構成する樹脂粒子中に含まれる熱可塑性樹脂が定着性の向上のためにより軟化点の低いものを用いたとしても、合成樹脂被覆層を構成する合成樹脂として軟化点の比較的高い合成樹脂を用いることにより、トナー粒子の耐熱性、耐環境性などを向上させることができ、双方の機能を両立させることができることとなる。

なお本発明の静電潜像現像用トナーにおいて、合成樹脂被覆層に含まれる荷電制御剤は、合成樹脂被覆層を構成するに合成樹脂に混在させて存在させることも、合成樹脂被覆層表面部に存在させることも、あるいはまたその両方に存在させることもできる。また、外殻層は少なくとも荷電制御剤および合成樹脂から構成されるが、外殻層には

必要に応じて流動化剤、オフセット防止剤などを添加することができる。

このように芯材の外表面に形成された着色剤層をさらに覆う合成樹脂被覆層を形成する方法としては、着色剤層を形成された芯材と該芯材に対して小粒径、より具体的には約1/5以下の微小粒子（すなわち、合成樹脂微小粒子、合成樹脂微小粒子および荷電制御剤微小粒子、あるいは荷電制御剤を含有する合成樹脂微小粒子）を適当な配合比で機械的に混合し、ファンデルワールス力および静電気力の作用により前記着色剤層を形成してなる芯材の周囲に均一に微小粒子を付着させた後、微小粒子を固定化、さらに望ましくは例えば衝撃力などにより生じる局部的温度上昇により微小粒子を軟化させ成膜する方法が好ましく挙げられる。なお、ここで使用される外殻層形成用樹脂微小粒子は、平均粒径が0.05~3 μ m、好ましくは0.1~1 μ mであり、かつ粒径分布の変動係数が20%以下、好ましくは、15%以下のものが使用される。平均粒径が0.05 μ mより小さい粉体

は製造上むずかしく、また $3\mu\text{m}$ より大きいと、または、変動係数が20%より大きいと、芯粒子の表面を被覆成膜化することが難しくなる。またさらに、被覆成膜化処理を行なう上で球状の微小粒子を使用することが望ましい。このような方法によると、前記したような球形度の高いかつ粒径分布の狭い樹脂粒子からなる芯材の形状および粒径分布を実質的に変化させることなく、また芯材となる樹脂粒子に含まれる熱可塑性樹脂より合成樹脂被覆層に含まれる合成樹脂のほうが軟化点の高いものであったとしても、容易に芯粒子の外表面を実質的に完全に覆う外殻層を形成できるものである。またこのようにして得られるトナー粒子の表面性状は芯粒子および外殻層形成粒子の組成、物性（粒径、熱的特性およびゲル化成分等）を選ぶことにより、さらに処理条件、処理回数を適宜選択することにより平滑性・表面粗度を変化させることができる。トナー粒子の流動性、クリーニング性および帯電性などの特性の面から球状かつその表面に微小な凹凸を有する形態が望ましい。

フィン系樹脂、ポリエステル樹脂、アミド系樹脂、カーボネート樹脂、ポリエーテル、ポリスルホンなどのような熱可塑性樹脂、あるいはエポキシ樹脂、尿素樹脂、ウレタン樹脂などのような熱硬化性樹脂並びにこれらの共重合体およびポリマーブレンドなどが用いられる。なお、合成樹脂被覆層に含まれる合成樹脂としては、例えば熱可塑性樹脂におけるように完全なポリマーの状態にあるもののみならず、熱硬化性樹脂におけるようにオリゴマーないしはプレポリマーの状態のもの、さらにポリマーに一部プレポリマー、架橋剤などを含んだものなども使用可能である。

このような合成樹脂を構成するモノマーとして具体的には以下に挙げるようなものがある。すなわちビニル系モノマーとしては、前記したようなスチレン系モノマー、エチレン不飽和モノオレフィン系モノマー、ハロゲン化ビニル系モノマー、ビニルエステル系モノマー、 α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル系モノマー、(メタ)アクリル酸誘導体系モノマー、ビニルエーテル系モノ

マー、ビニルケトン系モノマー、N-ビニル化合物系モノマー、ビニルナフタリン系モノマーを挙げることができる。またポリエステル樹脂を得るモノマーとして、二塩基性酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、セバチン酸、チオグリコール酸、ジグリコール酸などを挙げることができ、グリコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン、1,4-シクロヘキサジメタノール、プロピレングリコール等を挙げることができる。またアミド樹脂を得るモノマーとして、カプロラクタム、さらに二塩基性酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、セバチン酸、チオグリコール酸などを挙げることができ、ジアミン類としては、エチレンジアミン、ジアミノエチルエーテル、1,4-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノブタンなどを挙げることができる。

しかしながら、合成樹脂被覆層の形成方法としては、最終的に得られるトナー粒子の粒径の変動係数および形状係数SF1が前述のごとき所望の範囲に存在すれば、上記のごとき方法に何ら限定されるものではない。

また、荷電制御剤を合成樹脂被覆層の表面部に付着させる態様においては、前記したような方法により上記のごとく形成された外殻層表面に付着させた後、機械的衝撃力などにより固着させればよい。しかしながら、もちろんこのような方法に限定されるものではない。

この合成樹脂被覆層に含まれる合成樹脂としては、任意のものでよく、例えば、以下に示されるようなモノマーを重合することによって得られる、スチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、オレ

ノマー、ウレタン樹脂を得るモノマーとして、ジイソシ

アネート類としては、p-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネートなどを挙げる事ができ、グリコール類としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどを挙げる事ができる。

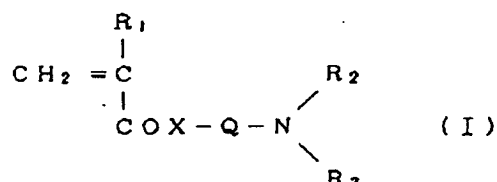
尿素樹脂を得るモノマーとして、ジイソシアネート類としては、p-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネートなどを挙げる事ができ、ジアミン類としては、エチレンジアミン、ジアミノエチルエーテル、1,4-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノブタンなどを挙げる事ができる。

またエポキシ樹脂を得るモノマーとして、アミン類としては、エチルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、1,4-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノブタン、モノエタノールアミンなどを挙げる事ができ、ジエポキシ類としては、ジ

グリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテルなどを挙げる事ができる。

合成樹脂被覆層を形成する合成樹脂としては、上記したようなモノマーを単独であるいは複数種相混合させて重合させてなる合成樹脂を用いることができるが、さらに以下に示すような含窒素極性官能基あるいは弗素を有するモノマー成分の重合体、上記したようなモノマーと以下に示すような含窒素極性官能基あるいは弗素を有するモノマー成分との共重合体、あるいはまた上記したようなモノマーを重合させてなる重合体と以下に示すような含窒素極性官能基あるいは弗素を有するモノマー成分の重合体とのポリマーブレンドを用いてもよい。このように極性基を導入してなる合成樹脂を合成樹脂被覆層に用いると、この合成樹脂自体が帯電制御の働きをするために、外殻層に含まれる荷電制御剤はより少ない量で所望の帯電性を付与することが可能となる。

含窒素極性官能基は正荷電制御に有効であり、含窒素極性官能基を有するモノマーとしては、下記一般式(I)



(式中、R₁は水素またはメチル基、R₂およびR₃は水素または炭素数1~20のアルキル基、Xは酸素原子または窒素原子、Qはアルキレン基またはアリレン基である。)

で表わされるアミノ(メタ)アクリル系モノマーがある。

アミノ(メタ)アクリル系モノマーの代表例としては、N,N-ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチル

アミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノブチル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジメチルアミノフェニル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジエチルアミノフェニル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジプロピルアミノフェニル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジブチルアミノフェニル(メタ)アクリレート、p-N-ラウリルアミノフェニル(メタ)アクリレート、p-N-ステアリルアミノフェニル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジメチルアミノベンジル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジエチルアミノベンジル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジプロピルアミノベンジル(メタ)アクリレート、p-N,N-ジブチルアミノベンジル(メタ)アクリレート、p-N-ラウリルアミノベンジル(メタ)アクリレート、p-N-ステアリルアミノベンジル(メタ)アクリレートなどが例示される。さらに、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエ

チルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、p-N、N-ジメチルアミノフェニル(メタ)アクリルアミド、p-N、N-ジエチルアミノフェニル(メタ)アクリルアミド、p-N、N-ジプロピルアミノフェニル(メタ)アクリルアミド、p-N、N-ジブチルアミノフェニル(メタ)アクリルアミド、p-N-ラウリルアミノフェニル(メタ)アクリルアミド、p-N-ステアリルアミノフェニル(メタ)アクリルアミド、p-N、N-ジメチルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N、N-ジエチルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N、N-ジプロピルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N、N-ジブチルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N-ラウリルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド、p-N-ステアリルアミノベンジル(メタ)アクリルアミド等が例示される。

る。

また合成樹脂被覆層を形成する合成樹脂の量は着色剤層を形成してなる芯材100重量部に対して5~50重量部、好ましくは10~30重量部である。すなわち、合成樹脂被覆層を形成する合成樹脂の量が5重量部より少ないと着色剤層の外表面を完全に合成樹脂被覆層により覆うことが困難となり、着色剤成分がトナー粒子の表面に露出して、安定で均一な帯電性を阻害する虞れが生じるためであり、一方50重量部を越えるものであると均一な合成樹脂被覆層を形成することができず必要とされる粒径分布あるいは粒子形状の規定からはずれる虞れがあるためである。

本発明の静電潜像現像用トナーにおいて、合成樹脂被覆層に含まれる荷電制御剤としては、摩擦帯電により正または負の荷電を与え得るものであれば、特に限定されず有機あるいは無機の各種のものが用いられ得る。

正荷電制御剤としては、例えば、ニグロシンベースEX(オリエント化学工業製)、第4級ア

弗素原子は負荷電制御に有効であり、弗素含有モノマーとしては特に制限はないが、例えば、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロアミルアクリレート、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレートなどのフルオロアルキル(メタ)アクリレートが好ましく例示される。このほかトリフルオロクロロエチレン、弗化ビニリデン、三弗化エチレン、四弗化エチレン、トロフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロペン、ヘキサフルオロプロピレンなどの使用が可能である。

なお、合成樹脂被覆層を形成する合成樹脂は、芯材としての樹脂粒子を構成する熱可塑性樹脂と同一のものであってもよく、あるいは異なるものであってもよいが、望ましくは、トナー粒子のより高い耐熱性を達成するためにガラス転移温度が60℃以上でかつ、芯材を構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度以上のものであることが望まれ

ンモニウム塩P-51(オリエント化学工業製)、ニグロシン ポントロンN-01(オリエント化学工業製)、スーダグチーフシュバルツBB(ソルベントブラック3:Color Index 26150)、フェットシュバルツHBN(C.I. NO.26150)、ブリリアントスピリッツシュバルツTN(ファルベン・ファブリッケン・バイヤ社製)、ザボンシュバルツX(ファルベルケ・ヘキスト社製)、さらにアルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料などが挙げられ、また、負荷電制御剤としては、例えば、オイルブラック(Color Index 26150)、オイルブラックBY(オリエント化学工業製)、ポントロンS-22(オリエント化学工業製)、サリチル酸金属錯体E-81(オリエント化学工業製)、チオインジゴ系顔料、銅フタロシアニンのスルホニルアミン誘導体、スピロンブラックTRH(保土谷化学工業製)、ポントロンS-34(オリエント化学工業製)、ニグロシンSO(オリエント化学工業製)、セレスシュバルツ(R)G(フ

アルベン・ファブリケン・バイヤ社製)、クロモージェンシュバルツETOO(C. I. NO.14645)、アゾオイルブラック(R)(ナショナル・アニリン社製)などが挙げられる。

これらの荷電制御剤は、単独であるいは複数種組合せて使用することができるが、合成樹脂被覆層に添加する荷電制御剤の添加量は、合成樹脂被覆層を形成する合成樹脂100重量部に対して0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。すなわち、添加量が0.001重量部未満であるとトナー粒子表面部に存在する荷電制御剤の量が少ないため、トナーの帯電量が不足し、一方、10重量部を超えるものであると合成樹脂被覆層より荷電制御剤が剥離し、キャリアの表面にスペント化したり現像剤中に混入して耐刷性を劣化させたりする虞れがあるためである。

本発明の静電潜像現像用トナーは、上記述べたように熱可塑性樹脂を主成分としてなる樹脂粒子を芯材として積層構造を有しており、その積層構造によって、優れた帯電安定性、耐熱性、定着性

などの特性を有するが、何よりもその粒径の変動係数が15%未満、好ましくは10%未満であり、形状係数SF1が150以下、好ましくは140以下であることを特徴とするものであるために、平均粒径が1.4 μ m以下、より好ましくは1.0 μ m以下という小粒径のものとしても十分な流動性と帯電量分布の狭い安定した帯電性を示し、均一かつ安定した現像性を示すものとなる。

(実施例)

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

トナーの製造例a

シード重合法により得られた単分散球状のステレン-*n*-ブチルメタクリレート共重合体ポリマー(平均粒径:8 μ m、変動係数:5%、形状係数SF1:108、ガラス転移温度:54℃、 M_n :10000、 M_w/M_n :2.5)100重量部とカーボンブラック(三菱化学工業株式会社製:MA#8)8重量部を1000rpmの回転数で2分間混合攪拌しボ

リマー粒子の表面にカーボンブラックを付着させた。次に奈良機械ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型を用い9,000rpmで3分間の処理を行い、カーボンブラックをポリマー粒子表面に固定化した。

さらに上記カーボンブラックを処理したポリマー粒子100重量部とポリメチルメタクリレート粒子(綜研化学株式会社製MP-1451、平均粒径:0.15 μ m、変動係数:5%、形状係数SF1:106、ガラス転移温度:125℃)10重量部を上記と同様の処理にかけ、成膜化されたPMM A樹脂被覆層を設けた。さらにここで得られたポリマー粒子100重量部に対し、負の荷電制御剤クロム錯塩型染料スピロンブラックTRH(保土谷化学工業株式会社製)0.5重量部を上記と同様の処理を行うことにより、スピロンブラックTRHをトナー表面に固着させ、実施例1のトナーである平均粒径9.0 μ m、変動係数8%、形状係数SF1=132のトナーaを得た。

トナーの製造例b

トナーの製造例aにおいて着色剤として $CuFe_2O_4-CuMn_2O_4$ (大日精化工業(株)製) [$CuFe_2O_4-CuMn_2O_4$ の光透過型粒度分布測定装置による粒径分布は、0.05~1 μ mにあり、平均径は約0.1~0.2 μ mの間にある。吸油量は35cc/100gである。]を用いる以外は同様の組成、製造方法にて実施例2のトナーである平均粒径9.0 μ m、変動係数8%、形状係数SF1=127のトナーbを得た。

トナーの製造例c

トナーの製造例aにおいて着色剤層を形成する際カーボンブラック(三菱化成工業(株)製:MA#8)8重量部に加えてPMM A粒子MP-1451(綜研化学(株)製、平均粒径:0.15 μ m、変動係数:5%、形状係数SF1:106、ガラス転移温度:125℃)5重量部を着色剤物質とする以外は同様の方法で実施例3のトナーである平均粒径9.5 μ m、変動係数8%、形状係数SF1=136のトナーcを得た。

トナーの製造例 d

PMMA 粒子 (綜研化学 (株) 製 MP-1000、平均粒径: $0.4 \mu\text{m}$ 、変動係数: 7%、形状係数 $SF1: 107$ 、ガラス転移温度: 125°C) 10 重量部の組成比で加えヘンシェルミキサーに入れ 1500rpm の回転数で 2 分間混合攪拌し PMMA 粒子の表面にカーボンブラックを付着させた。次に奈良機械ハイブリゼーションシステム NHS-1 型を用い 9000rpm 3 分間の処理を行い、カーボンブラックをポリマー粒子表面に固定化した。ここで得られた着色剤含有粒子を着色剤形成材料として 15 重量部をカーボンブラックと変更する以外はトナーの製造例 a と同様の方法で実施例 4 のトナーである $9.8 \mu\text{m}$ 、変動係数 8%、形状係数 $SF1 = 138$ のトナー d を得た。

トナーの製造例 e

トナーの製造例 a で用いた荷電制御剤スピロンブラック TRH にかえて正の荷電制御剤ニグロシン系染料ポントロン N-01 (オリエント化学工

成 分

スチレン	70 重量部
α -ブチルメタクリレート	30 重量部
2,2-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)	0.5 重量部
カーボンブラック MA#18	8 重量部
(三菱化成工業製)	
クロム錯塩型染料スピロン	3 重量部
ブラック TRH (富士化学工業製)	

上記材料をサンドスターラーにより充分に混合して、重合性組成物を調製した。この重合性組成物を温度 3 重量%のアラビアゴム水溶液中に攪拌機「T・K オートホモミサー」(特殊機化工業社製)により回転数 4000rpm で攪拌しながら、温度 60°C で 6 時間重合反応させ、さらに温度 80°C に上昇し重合反応させた。重合反応終了後、反応系を冷却して 5~6 回水洗後、濾過し乾燥した後、風力分級を行い球状粒子を得た。

得られた球状粒子の平均粒径は $8.1 \mu\text{m}$ 、ガラス転移点 (T_g) は 61°C 、数平均分子量

業 (株) 製) 0.5 重量部とする以外は同様の方法により実施例 5 のトナーである平均粒径 $9.0 \mu\text{m}$ 、変動係数 8%、形状係数 $SF1 = 131$ のトナー e を得た。

トナーの製造例 f

トナーの製造例 a で用いたシード重合法により得られた単分散球状の芯材粒子にかえて懸濁重合法により得たスチレン- α -ブチルメタクリレート共重合ポリマー (平均粒径: $8 \mu\text{m}$ 、変動係数 25%、形状係数 $SF1: 110$ 、ガラス転移温度: 57°C 、 $M_n: 12000$ 、 $M_w/M_n: 30$) とする以外はトナー製造例 a と同様の方法により比較例 1 のトナーである平均粒径 $9.3 \mu\text{m}$ 、変動係数 24%、形状係数 $SF1 = 121$ のトナー f を得た。

トナーの製造例 g

(M_n) は 8000 、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.2 であった。

また、このトナーの粒径分布の変動係数は 21%、形状係数 $SF1 = 118$ であった。ここで得られたトナーを比較例 2 のトナー g とする。

トナーの製造例 h

成 分	重量部
スチレン- α -ブチルメタクリレート共重合 (ガラス転移点: 60°C 、 $M_n: 8000$ 、 $M_w/M_n: 21$)	100
カーボンブラック (三菱化成工業製、MA#8)	8
クロム錯塩型染料スピロン	3
ブラック TRH (富士化学工業製)	

上記材料をボールミルで充分混合した後、 140°C で加熱した 3 本のロール上で混練した。混練物を放置冷却後、フェザーミルを用いて粗粉碎し、さらにジェットミルで微粉碎した。つぎに、風力分級し、平均粒径 $8.8 \mu\text{m}$ 、粒径分布の変動係

数22%、形状係数 $SF1=163$ である比較例3のトナーとする。

スチレン-アクリル樹脂微小粒子の製造例

攪拌機、コンデンサー、不活性ガス導入管、温度計を取り付けた3ℓの四つ口フラスコ中において、分散液として、スチレンモノマー70重量部、n-ブチルメタクリレート25重量部、n-ブチルアクリレート5重量部に重合開始剤過酸化ベンゾイル1.5重量部を用い、分散媒としては蒸溜水1000ccに適量の完全ケン化ポリビニルアルコール（重合度約1000）2%およびドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1%を加えたものを用いて、それらを液槽に調合し、混合分散手段として特殊機化工業備製「TKオートホモミキサー」を用いて、タービンを1500rpmから段階的に回転数を上昇させながら12000rpmで混合分散を行なった。この分散混合液を最終回転数で攪拌を継続しながら、80℃で6時間加熱し重合を行なった。

重合終了後、遠心脱水機で濾過し、純水で8回

洗浄後、真空乾燥し解砕し、数平均分子量 $Mn10000$ 、分子量分布 $Mw/Mn=2.4$ 、ガラス転移点60℃、軟化点120℃の粒径0.5μm、変動係数14%、形状係数 $SF1=113$ のスチレン-アクリル樹脂微小粒子を得た。

トナーの製造例k

シード重合法により得られた単分散球状のスチレン-n-ブチルメタアクリレート共重合ポリマー（平均粒径：7μm、変動係数：5%、ガラス転移温度：65℃、 $Mn:12,000$ 、 $Mw/Mn:20$ ）100重量部とフクロシアニン顔料（CI74160）3重量部を10ℓヘンシェルミキサーに入れ1500rpmの回転数で2分間混合攪拌しポリマー粒子の表面に顔料を付着させた。次に奈良機械ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型を用い、9000rpmで3分間の処理を行い、顔料をポリマー粒子表面に固定化した。

さらに上記顔料を処理したポリマー粒子100重量部と上記スチレン-アクリル樹脂粒子の製造

例で得た微粒子20重量部を上記と同様の処理により樹脂被覆層を設けた。さらにここで得られたポリマー粒子100重量部に対し、負の荷電制御剤クロム錯塩型染料E-81（オリエント化学工業（株）製）0.5重量部を上記と同様の処理を行うことにより、E-81をトナー表面に固着させ、実施例6のトナーである平均粒径9.2μm、変動係数9%、形状係数 $SF1=139$ のトナー1を得た。

トナーの製造例j

トナーの製造例aにおいて、顔料をブリリアントカーミン6B（CI 15850）3重量部に代え、また荷電制御剤をE-81（オリエント化学工業（株）製）0.5重量部に代える以外は同様の組成、製造方法を用いて、実施例7のトナーである平均粒径9.2μm、変動係数8%、形状係数 $SF1=131$ のトナーjを得た。

トナーの製造例k

トナーの製造例jにおいて、顔料をベンジジニエロー（CI 21090）3重量部に代える以外

は同様の組成、製造方法を用いて、実施例8のトナーである平均粒径9.1μm、変動係数8%、形状係数 $SF1=132$ のトナーkを得た。

トナーの製造例l

トナーの製造例jにおいて、負の荷電制御剤を正の荷電制御剤P-51（オリエント化学工業（株）製）1.0重量部に代える以外は同様の組成、製造方法を用いて、実施例9のトナーである平均粒径9.2μm、変動係数8%、形状係数 $SF1=126$ のトナーlを得た。

トナーの製造例m

トナーの製造例aにおいて、芯材として用いるシード重合法により得られた粒子を、ガラス転移点 $Tg=56$ ℃、数平均分子量 $Mn=7000$ 、分子量分布 $Mw/Mn=38$ 、変動係数5%、形状係数 $SF1=110$ であるものに代える以外は同様の組成、製造方法を用いて、実施例10のトナーである平均粒径8.1μm、変動係数8%、形状係数 $SF1=133$ のトナーmを得た。

トナーの製造例n

トナーの製造例aにおいて、芯材として用いるシード重合法により得られた粒子を、ガラス転移点 $T_g=51^\circ\text{C}$ 、数平均分子量 $M_n=15000$ 、分子量分布 $M_w/M_n=4$ 、粒径 $7.0\mu\text{m}$ 、変動係数5%、形状係数 $SFI=110$ であるものに代える以外は同様の組成、製造方法を用いて、比較例4のトナーである平均粒径 $8.2\mu\text{m}$ 、変動係数8%、形状係数 $SFI=132$ のトナー n を得た。

キャリアAの製造

成分	重量部
ポリエチレン樹脂 (軟化点 123°C 、ガラス転移点 65°C 、 AV23、OHV40)	100
Pe-Zn系フエライト樹脂 MPP-2 (TDK製)	500
カーボンブラック (三菱化成工業製、AH88)	2

上記材料をヘンシェルミキサーにより十分混合、粉碎し、次いでシリンダ部 180°C 、シリンダへ

ッド部 170°C に設定した押し出し混練機を用いて、熔融、混練した。混練物を放置冷却後、フェザーミルを用いて粗粉碎し、さらにジェットミルで微粉碎した後、分級機を用いて分級し、平均粒径 $60\mu\text{m}$ のキャリアAを得た。

キャリアBの製造

成分	重量部
ポリプロピレン (BL-SP、ナニ工業製)	500
スチレン-アクリル共重合樹脂 (フレイオライトACL、グッドイヤーケミカル製)	100
シリカ200 (日本アエロジル製)	2

以上の成分をスーパーミキサーで十分混合して一軸押出混練機で混練後、冷却粗粉碎し、ハンマーミルで平均粒径 $50\mu\text{m}$ に粉碎し、風力分級機で粗粉・微粉を分級し、平均 $40\mu\text{m}$ のキャリアBを得た。比重を測定すると $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

諸特性に対する評価の方法

このようにして得られた実施例1～10および比較例1～4のトナーa～nに対して以下に述べるように諸特性の評価を行なった。なお、トナーa～nそれぞれ100重量部に対してコロイダルシリカR-972 (日本アエロジル製) : 0.1重量部で後処理を行い、諸特性に対する評価に用いた。

帯電量 (Q/M) および飛散量

ここで表面処理されたトナー2gと第1表に示される所定のキャリア28gと50ccのポリ瓶に入れ回転架台にのせて 1200rpm で回転させたときのトナーの帯電量の立ち上がり調べのために、3分、10分、30分間攪拌後の帯電量を測定し、またその時の飛散量を調べた。

飛散量測定は、デジタル粉塵計P5H2型 (榮田化学社製) で測定した。前記粉塵計とマグネットロールとを 10cm 離れたところに設置し、このマグネットロールの上に現像剤2gをセットした後、マグネットを 2000rpm で回転させたとき飛散するトナーの粒子を前記粉塵計が粉塵として

読み取って、1分間のカウント数cpmで表示する。帯電量および飛散量の測定結果を第1表に示す。画出し評価

第2表に示す所定のトナー及びキャリアをトナー/キャリア=7/93の割合で混合し、2成分系現像剤を調整した。この現像剤を用い、実施例1～4、6～8および10、比較例1～4に対しては上記EP-570Z (ミノルタカメラ(株)製)を、実施例7および12に対してはEP-470Z (ミノルタカメラ(株)製)を用いて初期の画出し評価 (及び耐刷テスト) を行い、第2表に示す各種画像評価を行った。

1) 画像上のかぶり

前記した通り各種トナー及びキャリアのの組み合わせにおいて、上記複写機を用いて画出しを行った。画像上のかぶりについては、白地画像上のトナーかぶりを評価し、ランク付けを行った。△ランク以上で実用上使用可能であるが、○以上が望ましい。

2) I. D. 画質

上記と同様の条件でデータクエスト社の標準チャートを適性露光条件下でコピーし、次に示す方法でI. D.、画質の評価を行なった。ベタ部の画像濃度をサクラ濃度計により測定してランク付けを行い、画質の評価においては、データクエスト社標準チャートにより、階調性、解像力、ライン再現性、画像上のキメの細かさ等を総合評価してランク付けを行った。共に△ランク上で実用上し使用可能であるが○以上が望ましい。

3) 耐刷テスト

実施例1～6、8～11および13～14、比較例1～4に対しては上記EP-570Zを、実施例7および12に対してはEP-470Zを用いて10万枚の耐刷テストを行った。このときのトナー帯電量とかぶりを評価した。

定着性テスト

また、初期画像を紙とOHPシート上にコピーし定着性の評価を行った。定着強度は砂消しゴムを用いて、20回以上こすっても画像が乱れなかったものを◎、15回～20回を○、5～15回

を△、それ以下を×とした。結果を第2表に示す。

第1表

実施例 または 比較例	トナー	キャリア	3 分		10 分		30 分	
			Q/M	飛散	Q/M	飛散	Q/M	飛散
実施例 1	a	A	-14	◎	-15	◎	-15	◎
1	a	B	-15	◎	-15	◎	-15	◎
2	b	A	-14	◎	-14	◎	-15	◎
3	c	A	-14	◎	-15	◎	-15	◎
4	d	A	-12	○	-13	◎	-13	◎
5	e	A	+13	◎	-14	◎	-14	◎
6	i	A	-13	◎	-14	◎	-14	◎
7	j	A	-14	◎	-14	◎	-15	◎
8	k	A	-14	◎	-15	◎	-15	◎
9	l	A	+14	◎	+15	◎	+15	◎
10	m	A	-12	◎	-13	◎	-13	◎

第1表(続き)

実施例 または 比較例	トナー	キャリア	3 分		10 分		30 分	
			Q/M	飛散	Q/M	飛散	Q/M	飛散
比較例 1	f	A	-13	◎	-14	◎	-14	◎
2	g	A	-7	×	-8	×	-9	△
3	h	A	-7	△	-10	△	-11	○
4	n	A	-13	◎	-14	◎	-14	◎

Q/M: トナー帯電量 [$\mu\text{C/g}$]

飛散: ◎...150cpm 以下

△...250cpm ~400cpm

○...150cpm ~250cpm

×

第2表

実施例 または 比較例	トナー	キャリア	初回					1,000枚		5,000枚		10,000枚		50,000枚		
			Q/M	カブリ	I. D	固質	定着性	Q/M	カブリ	Q/M	カブリ	Q/M	カブリ	Q/M	カブリ	
実施例	1	a	A	-15	◎	◎	◎	◎	-15	◎	-16	◎	-15	◎	-16	◎
	1	a	B	-15	◎	◎	◎	◎	-14	◎	-14	◎	-14	◎	-14	△
	2	b	A	-15	◎	◎	◎	◎	-15	◎	-15	◎	-14	◎	-14	◎
	3	c	A	-15	◎	◎	◎	◎	-14	◎	-14	◎	-15	◎	-14	◎
	4	d	A	-13	◎	◎	◎	◎	-13	◎	-12	◎	-13	◎	-12	◎
	5	e	A	+14	◎	◎	◎	◎	+14	◎	+14	◎	+15	◎	+15	◎
	6	i	A	-14	◎	◎	◎	◎	-14	◎	-13	◎	-13	◎	-13	◎
	7	j	A	-15	◎	◎	◎	◎	-15	◎	-15	◎	-15	◎	-14	◎
	8	k	A	-15	◎	◎	◎	◎	-15	◎	-14	◎	-14	◎	-14	◎
	9	l	A	+15	◎	◎	◎	◎	+14	◎	+14	◎	+14	◎	+14	◎
比較例	10	m	A	-13	◎	◎	◎	◎	-13	◎	-13	◎	-13	◎	-12	◎
	1	f	A	-14	◎	◎	◎	◎	-13	◎	-11	×	-10	×	-10	×
	2	g	A	-9	△	△	×	◎	-6	×	-5	×	-5	×	-4	×
	3	h	A	-11	△	◎	×	◎	-13	△	-14	△	-12	×	-11	×
	4	n	A	-14	◎	◎	×	×	-14	◎	-14	◎	-14	◎	-13	◎

(発明の効果)

以上述べたように、本発明の静電潜像現像用トナーは、少なくとも着色剤および熱可塑性樹脂からなる芯粒子、並びに少なくとも荷電制御剤および合成樹脂からなり前記芯粒子の外表面を被覆成膜化した外殻層から構成される静電現像用トナーにおいて、前記芯粒子が数平均分子量(M_n)3000~20000、分子量分布(M_w/M_n)10~70の熱可塑性樹脂からなり、かつ静電潜像現像用トナー自体の粒径の変動係数が15%未満であり、形状係数SFIが150以下であることを特徴とするものであり、小粒径化しても十分な流動性を示し、帯電量の分布が狭く、かつ帯電量が安定しているため、カブリ、トナーの飛散などの問題を生じることがなく、安定した現像性を示すものである。

また積層構造である利点を活かして、その機能面において、例えば耐熱性と定着性の両立等が容易に達成し得るものであり、さらに製造性の面からしても多機能化するトナーの用途、機能に応じて、

必要とされる部位のみを変更することにより容易に対応することができるために非常に有利である。

特許出願人

ミノルタカメラ株式会社

代理人

弁理士

八 田 幹 雄